

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

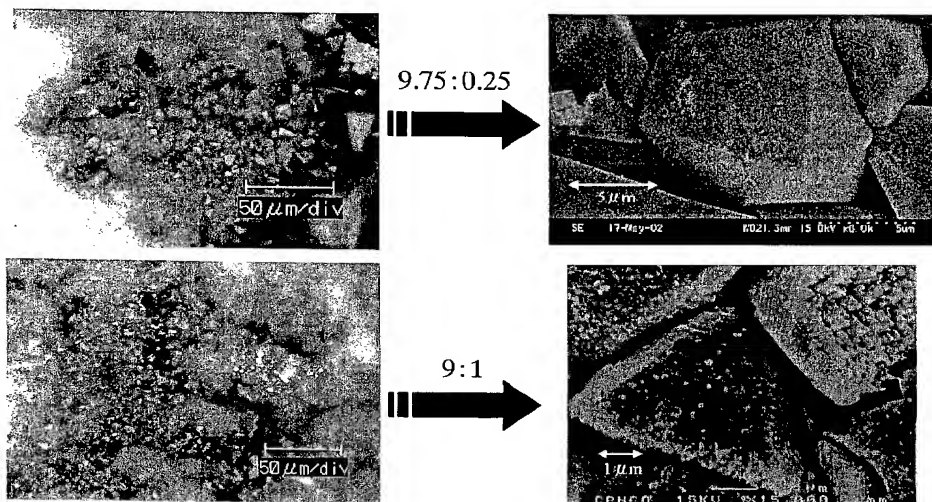
(10) 国際公開番号
WO 2004/013385 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/38, H01L 21/205, 21/208 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団
法人大阪産業振興機構 (OSAKA INDUSTRIAL PRO-
MOTION ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒540-0029 大阪
府 大阪市 中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか
内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008258
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 孝友
(SASAKI, Takatomo) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田
市 山田丘 2-1 大阪大学工学研究科内 Osaka (JP).
森 勇介 (MORI, Yusuke) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹
田市 山田丘 2-1 大阪大学工学研究科内 Osaka (JP).
吉村 政志 (YOSHIMURA, Masashi) [JP/JP]; 〒565-0871
大阪府 吹田市 山田丘 2-1 大阪大学工学研究科内
Osaka (JP). 川村 史朗 (KAWAMURA, Fumio) [JP/JP]; 〒
565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-1 大阪大学工学
研究科内 Osaka (JP). 大前 邦途 (OMAE, Kunimichi)
[JP/JP]; 〒565-0871 大阪府 吹田市 山田丘 2-1 大
- (30) 優先権データ:
特願2002-223190 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002) JP
特願 2002-339875
2002 年 11 月 22 日 (22.11.2002) JP
特願 2002-382610
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
特願2003-27888 2003 年 2 月 5 日 (05.02.2003) JP
特願2003-78680 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
特願2003-88482 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GROUP III ELEMENT NITRIDE SINGLE CRYSTAL AND GROUP III ELEMENT NITRIDE TRANSPARENT SINGLE CRYSTAL PREPARED THEREBY

(54) 発明の名称: III族元素窒化物単結晶の製造方法およびそれにより得られたIII族元素窒化物透明単結晶



(57) Abstract: A method for producing a Group III element nitride single crystal, which comprises reacting at least one Group III element selected from the group consisting of gallium(Ga), aluminum(Al) and indium(In) with nitrogen(N) in a mixed flux of sodium(Na) and at least one of an alkali metal (except Na) and an alkaline earth metal. The method allows the production, with a good yield, of the single crystal of a group III element nitride which is transparent, is reduced in the density of dislocation, has a bulk form, and is large. In particular, a gallium nitride single crystal produced by the method has high quality and takes a large and transparent bulk form, and thus has a high practical value.

[続葉有]

WO 2004/013385 A1



阪大学工学研究科内 Osaka (JP). 岩橋 友也 (IWA-HASHI, Tomoya) [JP/JP]; 〒537-0003 大阪府 大阪市東成区神路4-1-25-326 Osaka (JP). 森下 昌紀 (MORISHITA, Masanori) [JP/JP]; 〒565-0871 大阪府吹田市 山田丘2-1 大阪大学工学研究科内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、透明で転位密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きなⅢ族元素窒化物の単結晶を収率良く製造可能な製造方法の提供を目的とする。

本発明は、Ⅲ族元素窒化物単結晶の製造方法であって、ナトリウム (Na) と、アルカリ金属 (Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス (Flux) 中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択された少なくとも一つのⅢ族元素と窒素 (N) とを反応させることによりⅢ族元素窒化物の単結晶を成長させる製造方法である。

本発明の窒化ガリウム単結晶は、高品位であり、かつ大きく透明なバルク状であり、その実用価値は極めて高い。

明 細 書

III族元素窒化物単結晶の製造方法およびそれにより得られたIII族元素窒化物透明単結晶

技術分野

- 5 本発明は、III族元素窒化物の単結晶の製造方法に関する。

背景技術

- III族元素窒化物の半導体は、例えば、ヘテロ接合高速電子デバイスや光電子デバイス（半導体レーザ、発光ダイオード、センサ等）の分野に使用されており、特に、窒化ガリウム（G a N）が注目されている。従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた（J.Phys.Chem.Solids,1995,56,639）。しかし、この場合、1300～1600℃、8000～17000 a t m（約800～約1700 M P a）という超高温高压を必要とする。
- 10 この問題を解決するために、ナトリウム（N a）フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術（以下、「N a フラックス法」ともいう）が開発された（例えば、米国特許公報5868837号）。この方法によれば、加熱温度が600～800℃と大幅に下がり、また圧力も、約50 a t m（約5 M P a）程度まで下げることができる。しかし、この方法
- 15 では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、この方法は、直接合成する場合に比べ、温度および圧力を大幅に下げることができるとはいえ、まだ、条件としては厳しく、特に圧力のさらなる低下が求められている。さらに、従来の技術では、透明で転位密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きな窒化ガリウムの単結晶を製造すること

はできず、収率も悪かった。すなわち、従来の技術では、成長速度が著しく遅く、例えば、数 μm /時間程度なので、1000時間の育成でも数ミリ程度の窒化ガリウムしか得られず、これまで報告された窒化ガリウム単結晶の最大のものでも、最大径が1cm程度であり、これでは、
5 窒化ガリウムの実用化にはつながらない。例えば、窒化リチウム(Li_3N)とガリウムとを反応させて窒化ガリウム単結晶を成長させる方法が報告されているが(Journal of Crystal Growth 247(2003)275-278)、得られた結晶の大きさは1~4mm程度である。これらの問題は、窒化ガリウムに限らず、他のIII族元素窒化物の半導体においても同様である。
10 る。

発明の開示

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、透明で転位密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きなIII族元素窒化物の単結晶を
15 収率良く製造可能な製造方法の提供を、その目的とする。

前記目的を達成するために、本発明の第1の製造方法は、III族元素窒化物単結晶の製造方法であって、ナトリウム(Na)と、アルカリ金属(Na を除く)およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス(Flux)中において、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)
20)およびインジウム(In)からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素と窒素(N)とを反応させることにより、III族元素窒化物の単結晶を成長させる製造方法である。

25 このように、ナトリウムと、アルカリ金属(Na を除く)およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス中で、ガリウム等の

III族元素窒化物と窒素を反応させれば、転位密度が小さく高品位で大きなバルク状の透明単結晶を製造できる。しかも、反応時の圧力を従来より低減できる。なお、前述の米国特許において、ナトリウムの単独フラックスとアルカリ土類金属の触媒としての使用が記載されているが、前記第1の製造方法は、ナトリウムと、アルカリ金属（Naを除く）およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属との混合フラックスであり、アルカリ土類金属は触媒として使用するのではない。これが、前記第1の製造方法と、前記米国特許との大きな相違であって、この相違により、この製造方法によって、高品位で大きな透明バルク状のIII族元素窒化物の単結晶が得られるのである。

本発明の第2の製造方法は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム（Ga）、アルミニウム（Al）およびインジウム（In）からなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素と窒素（N）とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させる方法において、III族元素窒化物を予め準備し、これに前記金属フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる製造方法である。

この方法によっても、高品位かつ大きなバルク状透明のIII族元素窒化物の単結晶を製造できる。しかも、その反応条件を、従来よりも穏やかにすることも可能である。そして、この製造方法の最も重要な特徴は、大きなサイズの単結晶を速く製造できることである。すなわち、この方法では、核となるIII族元素窒化物を大きくすればするほど、速く大きなIII族元素窒化物の単結晶を得ることができる。例えば、核として薄膜状窒化ガリウムを使用すると、これと同等の面積で、窒化ガリウム単結晶

が厚み方向に成長するから、例えば、最大径が5 cmの前記薄膜を用いると、これと同等の面積の窒化ガリウム単結晶が厚み方向に数 μ mから数mm成長すれば、十分大きなバルク状窒化ガリウムとなり得る。これは、他のIII族元素窒化物でも同様である。

5

図面の簡単な説明

図1 (A) および (B) は、窒化ガリウムの単結晶を製造する装置の一例の構成を示す概略図である。

- 10 図2 は、本発明の製造方法の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡 (SEM) の写真である。

図3 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡 (SEM) の写真であり、(A) は500倍の写真であり、(B) は、6000倍の写真である。

- 15 図4 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウム単結晶の光学顕微鏡の写真である (倍率245)。

図5 は、本発明の製造方法のその他の例における反応圧力と窒化ガリウム単結晶の収率の関係を示すグラフである。

- 20 図6 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウム単結晶の光学顕微鏡の写真である (倍率245)。

図7 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウムの単結晶の写真である。

図8 は、本発明の製造方法のその他の例における発光強度を示すグラフである。

- 25 図9 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡 (SEM) の写真であり、図9 Aは倍率100

0 倍であり、図 9 B は倍率 1 3 0 倍である。

図 1 0 は、本発明の製造方法のその他の例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（S E M）の写真である（倍率 7 0 0 0 倍）。

5 図 1 1 は、本発明の電界効果トランジスタの一例を示す断面図である。

図 1 2 は、本発明の L E D の一例を示す断面図である。

図 1 3 は、本発明の L D の一例を示す断面図である。

図 1 4 は、本発明の半導体センサの一例を示す断面図である。

10 図 1 5 は、本発明の製造方法のさらにその他の例により得られた G a N 単結晶の P L 測定の結果を示すグラフである。

図 1 6 A は、S I M S 分析の background であり、図 1 6 B は、前記例により得られた G a N 単結晶の S I M S 分析の結果を示すグラフである。

15 図 1 7 は、本発明の製造方法のさらにその他の例における、N a - C a 混合フラックスにおける C a 割合と G a N 単結晶の収率との関係を示すグラフである。

図 1 8 は、本発明の製造方法のさらにその他の例において M O V P E 法で作製した G a N 単結晶薄膜の断面を示す T E M の写真である。

図 1 9 は、前記例の M O V P E 法で作製した G a N 単結晶薄膜の P L 測定の結果を示す図である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、例を挙げてさらに詳しく説明する。

25 本発明において、III族元素は、ガリウム（G a）、アルミニウム（A l）、インジウム（I n）であるが、このなかで、ガリウムが好ましい。また、III族元素窒化物単結晶は、窒化ガリウム（G a N）単結晶である

ことが好ましい。以下に示す条件は、特に窒化ガリウムの単結晶を製造するのに好ましいが、他のIII族元素窒化物単結晶の製造にも同様に適用できる。

- 5 本発明の第1の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム (L i)、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s) およびフランシウム (F r) であり、アルカリ土類金属は、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B r) およびラジウム (R a) である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。
- 10 このなかで、好ましいのは、L i、C a、K、R b、C s であり、より好ましいのはL i およびC a である。アルカリ金属 (N a を除く) およびアルカリ土類金属の添加比率 (m o l %) は、ナトリウム (N a) とアルカリ金属 (N a を除く) およびアルカリ土類金属との合計に対し、例えば、0. 1 ~ 99 m o l % の範囲であり、好ましくは、0. 1 ~ 50
- 15 m o l % の範囲であり、より好ましくは0. 1 ~ 35 m o l % の範囲であり、さらに好ましくは0. 1 ~ 30 m o l % の範囲である。また、カルシウム (C a) を単独で使用する場合、ナトリウム (N a) とカルシウム (C a) との合計に対するカルシウム (C a) の比率 (m o l %) は、例えば、0. 1 ~ 99 m o l % の範囲であり、好ましくは、0. 1
- 20 ~ 50 m o l % の範囲であり、より好ましくは0. 1 ~ 35 m o l % の範囲であり、さらに好ましくは0. 1 ~ 30 m o l % の範囲である。また、ガリウム (G a) とナトリウム (N a) との合計に対するナトリウム (N a) の比率 (m o l %) は、例えば、0. 1 ~ 99. 9 m o l % の範囲であり、好ましくは、30 ~ 99 m o l % の範囲であり、より好
- 25 ましくは60 ~ 95 m o l % の範囲である。ガリウム：ナトリウム：カルシウムのm o l 比は、3. 7 : 9. 75 : 0. 25 若しくは27 : 5

1 : 2 2 が、特に好ましいが、本発明は、これらに限定されない。

本発明の第 1 の製造方法において、前記溶融の条件は、例えば、温度
1 0 0 ~ 1 5 0 0 °C、圧力 1 0 0 P a ~ 2 0 0 M P a であり、好ましく
5 は、温度 3 0 0 ~ 1 2 0 0 °C、圧力 0 . 0 1 M P a ~ 5 0 M P a であり
、より好ましくは、温度 5 0 0 ~ 1 1 0 0 °C、圧力 0 . 1 M P a ~ 6 M
P a である。

本発明の第 1 の製造方法において、前記窒素 (N) 含有ガスは、例え
10 ば、窒素 (N₂) ガス、アンモニア (NH₃) ガス等であり、これらは混
合してもよく、混合比率は制限されない。特に、アンモニアガスを使用
すると、反応圧力を低減できるので、好ましい。

本発明の第 1 の製造方法において、後述の第 2 の製造方法を組み合わ
15 せてもよい。すなわち、窒化ガリウム等の III 族元素窒化物を予め準備し
、これに前記混合フラックスを接触させ、前記 III 族元素窒化物を核にし
て新たな窒化ガリウム単結晶を成長させてもよい。この場合の条件等は
、後記の第 2 の製造方法と同様である。

20 前記第 1 の製造方法において、前記混合フラックス中に、ドーピング
したい不純物を存在させることも可能である。このようにすれば、不純
物含有の窒化ガリウム単結晶を製造できる。前記前記不純物は、例えば
、炭素 (C)、酸素 (O)、珪素 (S i)、アルミナ (A l₂O₃) インジウ
ム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、酸化珪素 (SiO₂
25)、酸化インジウム (In₂O₃)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛
(ZnO)、酸化マグネシウム (MgO)、ゲルマニウム (Ge) 等がある。

本発明の第 1 の製造方法は、例えば、図 1 に示す装置を用いて実施される。図 1 (A) に示すように、この装置は、ガスボンベ 1 と、電気炉 4 と、電気炉 4 の中に配置された耐熱耐圧容器 3 とを有す。ガスボンベ 1 にはパイプ 2 1 が接続されており、このパイプ 2 1 には、ガス圧力調節器 5 および圧力調節バルブ 2 5 が配置されており、また途中からリークパイプが取り付けられており、その先にはリークバルブ 2 4 が配置されている。パイプ 2 1 はパイプ 2 2 と接続し、パイプ 2 2 はパイプ 2 3 と接続し、これが電気炉 4 の中まで進入して耐圧耐熱容器 3 に接続している。また、図 1 (B) に示すように、耐圧耐熱容器 3 の中には、坩堝 6 が配置され、この中に、ガリウムおよびナトリウムと、アルカリ金属 (Na を除く) およびアルカリ土類金属のいずれか若しくは双方とが配置されている。前記坩堝としては、例えば、BN 坩堝が使用できる。

この装置を用いた III 族元素窒化物の単結晶の製造は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、坩堝 6 に、ガリウム等の III 族元素、ナトリウム、カルシウム等の材料を入れ、これを耐圧耐熱容器 3 内に配置する。この耐圧耐熱容器 3 を、パイプ 2 3 の先端部を接続した状態で、電気炉 4 内に配置する。この状態で、ガスボンベ 1 から、パイプ (2 1、2 2、2 3) を通して窒素含有ガスを耐圧耐熱容器 3 内に送ると共に、電気炉 4 で加熱する。耐圧耐熱容器 3 内の圧力は、圧力調節器 5 により調節する。そして、一定時間、加圧、加熱することにより、前記材料を溶解して窒化ガリウム等の III 族元素窒化物の単結晶を成長させる。その後、得られた単結晶を坩堝から取り出す。

25

つぎに、前述のように、本発明の第 2 の製造方法は、アルカリ金属お

よびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させるIII族元素窒化物単結晶の製造方法において、III族元素窒化物を予め準備し、これに前記フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる製造方法である。

核となるIII族元素窒化物は、単結晶、多結晶および非晶質（アモルファス）のいずれであってもよいが、単結晶若しくは非晶質が好ましい。また、核の形態は、特に制限されないが、例えば、基板若しくは薄膜の形態が好ましい。この薄膜は、基板の上に形成したものであってよい。基板の材質としては、例えば、非晶質窒化ガリウム (GaN)、非晶質窒化アルミニウム (AlN)、サファイア、シリコン (Si)、ガリウム・砒素 (GaAs)、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN)、酸化リチウムガリウム (LiGaO₂)、ホウ素化ジルコニウム (ZrB₂)、酸化亜鉛 (ZnO)、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素 (BP)、MoS₂、LaAlO₃、NbN、MnFe₂O₄、ZnFe₂O₄、ZrN、TiN、リン化ガリウム (GaP)、MgAl₂O₄、NdGaO₃、LiAlO₂、ScAlMgO₄、Ca₈La₂(PO₄)₆O₂等がある。薄膜状の核の厚みは、特に制限されず、例えば、0.0005～100000μm、好ましくは0.001～50000μm、より好ましくは0.01～5000μmの範囲である。薄膜状の核は、例えば、有機金属気相成長法 (MOCVD法)、ハライド気相成長法 (HVPE)、分子線エピタキシー法 (MBE法)等によって、基板上に形成できる。また、基板上に窒化ガリウム薄

膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。また、前述のように、基板そのものを核としてもよい。前記薄膜若しくは基板の最大径は、例えば、2 cm以上であり、好ましくは3 cm以上であり、より好ましくは4 cm以上であり、さらに好ましくは5 cm以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは5 cmであることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5 cmであり、好ましくは3～5 cmであり、より好ましくは4～5 cmであり、最適には5 cmである。なお、前記最大径とは、前記薄膜若しくは基板の表面の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。

この製造方法において、前記フラックスによって、窒素濃度が上昇するまでに、予め準備した窒化ガリウム等のIII族元素窒化物（核）が溶解してしまうおそれがある。これを防止するために、少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておくことが好ましい。前記窒化物は、例えば、 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、BN、 Si_3N_4 、 InN 等があり、これらは単独で使用してもよく、2種類以上で併用してもよい。また、前記窒化物のフラックスにおける割合は、例えば、0.0001 mole%～99 mole%、であり、好ましくは、0.001 mole%～50 mole%であり、より好ましくは0.005 mole%～5 mole%である。なお、第1の製造方法においても、核となるが窒化ガリウム等のIII族元素窒化物が溶解するのを防止するために、窒化物をフラックス中に存在させておくことが好ましく、その種類や割合などの条件は、第2の製造方法と同様である。

25

前記第1の製造方法と同様に、第2の製造方法において、前記フラッ

クス中に不純物を存在させることも可能であり、その種類等は前述同様である。

前記第2の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム(Li)、ナ
5 トリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)
) およびフランシウム(Fr)であり、アルカリ土類金属は、カルシウ
ム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム
(Ra)であり、これらは単独で使用してもよく(単独フラックス)、2
種類以上で併用してもよい(混合フラックス)。また、前記第1の製造方
10 法と同様に、ナトリウムと、その他の金属との混合フラックスでもよく
、その種類および条件等は、前述同様である。

前記第2の製造方法も、予めIII族元素窒化物を準備し、これにフラッ
クスを接触させる以外は、前記第1の製造方法と同様にして実施できる
15 。例えば、図1の装置において、坩堝に、窒化ガリウム等のIII族元素窒
化物薄膜が形成された基板を配置して、フラックス中でIII族元素窒化物
と窒素を反応させればよい。

以上のようにして、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶が得られるが
20 、本発明の単結晶は、これらの方法以外の方法で製造してもよい。本発
明のIII族元素窒化物透明単結晶は、転位密度が $10^5/\text{cm}^2$ 以下であ
り、最大径の長さが2 cm以上であり、透明でバルク状のIII族元素窒化
物単結晶である。本発明の単結晶において、転位密度は、 $10^4/\text{cm}^2$
以下が好ましく、より好ましくは $10^3/\text{cm}^2$ 以下であり、さらに好ま
25 しくは、 $10^2/\text{cm}^2$ 以下であり、最適には、ほぼ無転位(例えば、 $10^1/\text{cm}^2$ 以下)のものである。また、その最大径の長さは、例えば、

2 c m以上、好ましくは3 c m以上であり、より好ましくは4 c m以上であり、さらに好ましくは5 c m以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは5 c mであることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5 c mであり、好ましくは3～5 c mであり、より好ましくは4～5 c mであり、最適には5 c mである。なお、最大径とは、単結晶の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。また、本発明のIII族元素窒化物の中で、G a N単結晶は、実施例にも示すように、N aを不純物として含まず、また、電気抵抗を高くすることも可能であり（半絶縁性もしくは絶縁性）、不純物のドーピングにより優れた導電体にする

5

10

ことも可能である。そして、本発明のG a N単結晶は、フォトルミネッセンス（PL）強度も高く、さらに、その上に、M O V P E法等によりG a N単結晶薄膜を形成すれば、その薄膜を高品質のものにできるという

15

、利点を有する。

つぎに、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶を使用した半導体装置について、例をあげて説明する。なお、以下の装置は、電界効果トランジスタ、発光ダイオード（L E D）、半導体レーザ（L D）および光センサ

20

であるが、本発明の装置は、これらに限定されない。これらの他にも、本発明の単結晶を使用した半導体装置があり、例えば、p型半導体とn型半導体を単に接合しただけの単純な構造の半導体装置であって、前記半導体に本発明の単結晶を使用したもの（例えば、p n p型トランジスタ、n p n型トランジスタ、n p n p型サイリスタ等）や、導電性層、

25

導電性基板若しくは導電性半導体、絶縁性層、絶縁性基板若しくは絶縁性半導体として本発明の単結晶を使用した半導体装置等がある。本発明

の半導体装置は、本発明の製造方法と、従来の方法を組み合わせて製造することができる。例えば、本発明の製造方法によりGaN基板を製造し、この上に、MOCVD法等により、半導体層を積層してもよい。本発明の製造方法により製造したGaN基板上に、MOCVD法等で成長させたGaN薄膜等は、高品位なため、その特性が優れている。その他に、本発明の製造方法により、半導体層を形成することも可能である。すなわち、まず、坩堝に所定の材料を入れ、窒素含有ガス雰囲気下で、本発明の製造方法によりn型GaN層を形成し、この上に、材料を代える他は前記と同様にして、p型GaN層を形成すると、pn接合の半導体装置が製造できる。このようすれば、以下に示す、電界効果トランジスタ、LED、LD、半導体光センサ、その他の半導体装置も製造できる。但し、本発明の半導体装置は、上記に示した製造方法に限定されず、その他の製造方法でも製造できる。

図11に示すのは、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶を使用した電界効果トランジスタの一例である。図示のように、この電界効果トランジスタ30は、絶縁性半導体層31の上に導電性半導体層32が形成され、この上に、ソース電極33、ゲート電極34およびドレイン電極35が形成されている。同図において、37は、高濃度2次元電子を示す。この電界効果トランジスタにおいて、絶縁性半導体層31を成長させるための基板、前記絶縁性半導体層31および前記導電性半導体層32の少なくとも一つが本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。本発明の透明単結晶は、欠陥が少なく、不純物をドーピングしない限り半絶縁性もしくは絶縁性に優れるから、前記絶縁性半導体層31を本発明の単結晶で形成してもよい。例えば、GaN単結晶は、理論的には高周波特性に優れるが、従来のGaN単結晶は欠陥があるため、

高周波特性に優れる電界効果トランジスタを実現することは困難であった。しかし、本発明のGaN単結晶は、ほぼ無転位であり、高品位であるから、これを用いれば、期待どおりの高周波特性に優れる電界効果トランジスタが得られる。

5

本発明の電界効果トランジスタは、さらに基板を有し、この基板の上に前記電界効果トランジスタ素子が形成されていてもよい。この場合は、前記基板は、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよく、また、SiC基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。

10

つぎに、本発明の単結晶を使用した発光ダイオード(LED)は、n型半導体層、活性領域層およびp型半導体層が、この順序で積層されて構成された発光ダイオード(LED)であって、前記三層の少なくとも一層が、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。n型若しくはp型半導体は、適当な不純物をドーピングして本発明の製造方法により単結晶を製造すれば得られる。本発明のLEDの一例を、図12に示す。図示のように、このLED40は、n型GaN層41とp型GaN層43との間に、活性層としてのInGaN層42が形成されている。また、n型GaN層41の下にはn電極44が配置され、p型GaN層43の上にはp電極45が配置され、コンパクトな構造となっている。これに対し、従来の構造では、基板に使用する材質が絶縁体であったため、n型半導体層をL字状に形成し、n電極を横にはみ出た部分の上に形成する必要があったため、コンパクトな構造をとることができなかった。

20

25

本発明のLEDは、さらに基板を有し、この基板の上に前記発光ダイ
オード素子が形成されていてもよい。この場合、前記基板は、本発明の
III族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよいし、また、SiC
基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。しかし、
5 本発明の単結晶で基板を形成すれば、導電性を付与することも可能であ
り、この結果、電極を基板の下に配置することが可能となる。

本発明のLEDにおいて、p型半導体層、活性領域層およびn型半導
体層において、これらは単層構造でも良いし、積層構造であってもよい
10 。例えば、図12の半導体装置において、p型GaN層43に代えて、
p型AlGaN層とp型GaN層の積層体を形成してもよい。

つぎに、本発明の単結晶を使用した半導体レーザ(LD)は、n型半
導体層、活性領域層およびp型半導体層が、この順序で積層されて構成
15 された半導体レーザ(LD)であって、前記三層の少なくとも一層が、
本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。この一例を、
図5に示す。図示のように、このLD50は、n型GaN層51とp型
GaN層53との間に、活性層としてのInGaN層52が形成されて
いる。また、n型GaN層51の下にはn電極54が配置され、p型G
20 aN層53の上にはp電極55が配置され、コンパクトな構造となっ
ている。これに対し、従来の構造では、基板に使用する材質が絶縁体であ
ったため、n型半導体層をL字状に形成し、n電極を横にはみ出た部分
の上に形成する必要があったため、コンパクトな構造をとることができ
なかった。

25

本発明のLDは、さらに基板を有し、この基板の上に前記半導体レー

ザ素子が形成されていてもよい。この場合、前記基板は、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよいし、また、SiC基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。しかし、本発明の単結晶で基板を形成すれば、導電性を付与することも可能であり、この結果、電極を基板の下に配置することが可能となる。

本発明のLDにおいて、p型半導体層、活性領域層およびn型半導体層において、これらは単層構造でも良いし、積層構造であってもよい。例えば、図13の半導体装置において、p型GaN層53に代えて、p型AlGaN capping層、p型GaN waveguiding層、p型AlGaN/GaN MD-SLS cladding層およびp型GaN層を、この順序で積層した積層体を形成し、n型GaN層に代えて、n型AlGaN/GaN MD-SLS cladding層およびn型GaN waveguiding層を、この順序で積層した積層体を形成してもよい。

15

つぎに、本発明の半導体光センサは、p型半導体層とn型半導体層とが接合した光センサ素子であって、前記両半導体層の少なくとも一層が、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。この半導体光センサの一例を図14に示す。図示のように、この半導体光センサ60は、3つの突起部を有するGaN基板65の前記突起のそれぞれに、n型GaN層61およびp型GaN層62が、この順序で積層されており、これらのうちの少なくとも一つが、本発明の単結晶で形成されている。前記基板65の下側には、n電極(Au/Ti電極)が形成され、p型GaN層62の上側には、p電極(Au/Ti電極)が形成されている。

25

本発明の半導体光センサは、さらに基板を有し、この基板の上に前記半導体光センサが形成されていてもよい。この場合、前記基板は、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよいし、また、SiC基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。しかし、本発明の単結晶で基板を形成すれば、導電性を付与することも可能であり、この結果、電極を基板の下に配置することが可能となる。

実施例

つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

10

(実施例1)

図1に示す装置を用い、上述と同様にして、窒化ガリウムの単結晶を製造した。すなわち、ガリウム、ナトリウム、カルシウムをBN坩堝に入れ、窒素(N_2)ガス雰囲気下、以下の条件で加熱加圧溶融し、窒化ガリウムの単結晶を育成した。なお、ナトリウムとカルシウムの配合比は、以下に示すように6種類の配合比にした。

15

(製造条件)

育成温度：800℃

20 育成圧力(N_2)：30atm(3.04MPa)

育成時間：96時間

使用坩堝：BN坩堝

(配合割合)

25 ガリウム(Ga)1gに対し、以下の表の割合で、ナトリウム(Na)とカルシウム(Ca)と配合した。

サンプルNo.	Na:Ca (mol比)	Na (g)	Ca (g)
1.	9.75:0.25	0.85956	0.038422
2.	9:1	0.79344	0.153688
5 3.	8.5:1.5	0.74936	0.230531
4.	8:2	0.70528	0.307375
5.	7.5:2.5	0.6612	0.384219
6.	7:3	0.61712	0.461063

- 10 このようにして得られた、6種類の窒化ガリウムの単結晶（サンプル1～6）について、以下の方法により、窒化ガリウムであることの確認および窒化ガリウムの生成量を測定した。また、単結晶の黒化は、目視観察および光学顕微鏡観察により評価した。その結果を以下に示す。なお、比較例として、圧力を5 MPaとし、カルシウムを添加しなかった
- 15 以外は、実施例と同様にして（Ga:Na（質量比）＝3:7）窒化ガリウムの単結晶を製造した。

（窒化ガリウムの確認）

- 20 窒化ガリウムの確認は、元素分析（EDX）、フォトルミネッセンス（PL）により行った。元素分析は、電子顕微鏡により試料の位置を確認しながら、加速電圧15 kVの電子線照射により行った。フォトルミネッセンス測定は、常温でヘリウム-カドミウムレーザー光照射により行った。

- 25 （窒化ガリウム生成量の測定方法）

得られた結晶について体積を求め、体積から生成量を換算した。

Ga 1.00 (g) に対する		
サンプルNo.	Na : Ca (モル比)	窒化ガリウムの生成量 (g)
1.	9.75 : 0.25	0.09102
5 2.	9 : 1	0.16016
3.	8.5 : 1.5	0.11704
4.	8 : 2	0.13543
5.	7.5 : 2.5	0.13827
6.	7 : 3	0.01699
10 比較例	(Naのみ)	0.01549

上記のように、実施例の場合は、低圧力で窒化ガリウムの単結晶を得ることができ、しかもナトリウムのみを用いた比較例に比べ、生成量が同等かそれ以上であった。

15

図2に、実施例の窒化ガリウムの単結晶の写真を示す。同図において、上は、サンプルNo. 1の単結晶の写真であり、下は、サンプルNo. 2の単結晶の写真である。同図において、左は、光学顕微鏡写真で、倍率は上下とも245倍であり、右は、SEM写真で、上は6000倍、下は15000倍の倍率である。同図に示すように、これらの単結晶は、無色透明で高品質であった。その他のサンプルも、同様に、無色透明で高品質であった。これに対し、比較例の単結晶は黒化していた。

20

(実施例2)

25 育成圧力 (N_2) を 15 atm に設定して、窒化ガリウムの単結晶を製造した。また、ガリウム (Ga) 1 g に対し、ナトリウム (Na) 0

． 7 4 9 3 6 g、カルシウム（C a） 0． 1 5 3 6 8 8 gを配合した（
N a : C a = 9 : 1）。これら以外は、実施例 1 と同様にして窒化ガリウ
ムの単結晶を製造した。その結果、得られた窒化ガリウムの生成量は、
0． 0 6 9 0 2 gであった。

5

（実施例 3）

長方形のサファイア基板（縦 4 mm、横 1 5 mm、厚み 0． 3 mm
）の上に、窒化ガリウム単結晶の薄膜（厚み 3 μ m）を形成したものを
準備した。これを、BN 坩堝（内径 1 9 mm、深さ 5 mm）に入れ、さ
10 らに、ガリウム（G a）、ナトリウム（N a）、カルシウム（C a）を入
れた。そして、これを、図 1 に示す装置の耐圧耐熱容器内にセットした
。そして、窒素ガスを前記容器内に注入し、加熱して、前記薄膜の上に
、窒化ガリウムの単結晶を成長させた。この条件を、下記に示す。また
、得られた単結晶の S E M 写真を、図 3 に示す。

15

（製造条件）

育成温度：8 0 0 $^{\circ}$ C

育成圧力：3 0 a t m（3． 0 4 M P a）

育成時間：2 4 時間

20

N a : C a = 9 : 1（ガリウム 1 g に対するモル比）

図 3 において、（A）が、5 0 0 倍の S E M 写真であり、（B）が、6
0 0 0 倍の S E M 写真である。図示のように、サファイア基板 1 2 の上
に、窒化ガリウム単結晶 1 1 の成長が確認できた。

25

（実施例 4）

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
 5 耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびカルシウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを30気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。ここで、フラックス成分であるカルシウムとナトリウムは、下記の表の割合にした。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:10となるように調整した。窒化ガリウム単結晶の収率を、下記の表に示す。また、得られた単結晶(Na : Ca = 9 : 1)のSEM写真を図 4 に示す。

10

Na : Ca		窒化ガリウムの収率 (%)
9.75 : 0.25		7.58 %
9.5 : 0.5		13.94 %
9 : 1		13.34 %
15 8.5 : 1.5		9.75 %
8 : 2		11.28 %
7.5 : 2.5		11.51 %
7 : 3		1.41 %
Na 単独フラックスの場合		1.29 %

20

前記表に示すように、高い収率で窒化ガリウムを得ることができた。
 また、図 4 に示すように、得られた窒化ガリウムは、透明であり、その最大径は、2 cm 以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無
 25 転位であった。

(実施例 5)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウム0.50gおよびカルシウム0.10g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを所定の気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで用いたガリウム対フラックス比はモル比で3.7:10であり、ナトリウム対カルシウムは9:1である。比較例として、ナトリウム単独フラックスでも、前述と同様にして窒化ガリウム単結晶を製造した。これらの結果を、図 5 に示す。

図 5 に示すように、ナトリウムの場合、GaN結晶生成に25気圧以上を要した窒素圧力は、カルシウムの混入によって15気圧まで低下した。

15 (実施例 6)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびリチウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である850℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで、フラックス成分であるリチウムとナトリウムは0:1から1:0まで変化させた。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:10となるように調整した。その結果、窒素ガス圧力50気圧におけるGaNバルク結晶の収率は、リチウム添加により大幅に増大した。また、生成したGaNバルク結晶の色は、図 6 の光学顕微鏡写真に示すように、透明であり、その最大径は、2 cm以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転位であった。

(実施例 7)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナト
5 リウム0.881g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚 $3\mu\text{m}$ のサファイア基板
上GaN薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成
温度である 800°C に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し
、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果、図 7 の光学顕微鏡
写真に示すように、MOCVD法によって成膜したGaN基板上に膜厚 $800\mu\text{m}$ の
10 GaNバルク結晶が成長した。このGaNバルク結晶のフォトルミネッセンス
(PL)測定を行った結果、図 8 のグラフに示すように、成長下地膜である
MOCVDにより成膜したGaNに対して強度比で43倍の発光を観測した。また
、エッチング法により転位密度を測定したところ、MOCVD法によって成膜
したGaN基板上では $10^6/\text{cm}^2$ 程度の転位が観測されたが、GaNバルク結晶の
15 方は、ほぼ無転位であった(図 9 のSEM写真参照)。

(実施例 8)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナト
20 リウム0.50gおよびカルシウム0.10g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚
 $3\mu\text{m}$ のサファイア基板上GaN薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ス
テンレス容器ごと育成温度である 800°C に昇温した。昇温と同時に窒素ガ
スを5気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果
、MOCVD法によって成膜した厚さ $3\mu\text{m}$ のGaN基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ の無色透明
25 のGaNバルク結晶が成長した(図 10 のSEM写真参照)。また、前記窒化
ガリウムは、その最大径は、 2cm 以上であり、エッチング法により調

べた結果、ほぼ無転位であった。

(実施例 9)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。
 5 。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.881g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に原料ガスを規定の圧力まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。原料ガスにはアンモニア混合窒素ガスを用い、窒素ガスに対するアンモニアの混合比を0%から100%
 10 まで変化させた。その結果を、下記の表に示す。

NH_3 割合 (%)	窒化ガリウム単結晶生成圧力 (a t m)
0	2 5
4	2 0
15	1 0
1 5	1 5
2 5	1 0
4 0	1 0
1 0 0	1 0

20

前記表の結果から、アンモニアガスを使用することにより、低圧力で窒化ガリウムの単結晶が得られることがわかる。得られた窒化ガリウム単結晶は、透明であり、その最大径は、2 c m以上であり、エッチング
 25 法により調べた結果、ほぼ無転位であった。

(実施例 10)

Ga 1.0 g、フラックス成分、サファイア基板をBN坩堝内に配置した。前記サファイア基板は、その表面に、MOCVD法により、厚み $3\mu\text{m}$ の GaN 薄膜を形成したものである。Ga とフラックスのモル比は、Ga : flux = 2.7 : 7.3 にした。フラックス成分は、Na 97% Ca 3% の場合と、Na 100% の場合の 2 種類とした。そして、図 1 の装置を用い、窒素ガスを導入し、圧力 50 気圧、加熱温度 800℃で、96 時間の結晶育成を行った。育成終了後、エタノールと水を用いて、残留物を処理し、2 種類の GaN 単結晶を得た。これらの単結晶について、フォトルミネッセンス (PL) を測定した。PL 測定は、He-Cd レーザー (波長 325 nm) をポンピング光とし、出力 10 mW で前記単結晶表面に照射することにより、実施した。その結果を、図 15 に示す。同図において、上のグラフは、コントロールである前記サファイア基板上の GaN 薄膜の PL 測定結果であり、真中のグラフは、Na 100% フラックスで生成した GaN 単結晶の PL 測定結果であり、下のグラフは、Na-Ca 混合フラックスの測定結果である。同図に示すように、コントロールと比較して、Na 100% フラックスの GaN 単結晶の PL 強度は 4.7 倍であり、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶の PL 強度は、8.6 倍であった。また、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶では、Na のみのフラックスの GaN 単結晶で見られた 400 nm から 570 nm の領域でみられたブロードなピークは、確認されなかった。このから、Na のみのフラックスの GaN 単結晶の品質も従来品より高いが、それよりも、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶は、高品質であるといえる。

25

つぎに、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶について、2 次イ

オン質量分析 (SIMS) により不純物を調べた。その結果を、図 16 のグラフに示す。同図において、左のグラフはバックグラウンドであり、右が SIMS の結果である。図示のように、この単結晶において、Ca が検出されたが、Na, K は検出されなかった。なお、検出された Ca は、微量であり、また P 型ドーパントであるので、GaN 単結晶の品質
5 に対する影響はない。

(実施例 11)

Ga 1.0 g、フラックス成分 (Na)、ドーパント (Si)、サファイア基板を BN 坩堝内に配置した。前記サファイア基板は、その表面に、MOCVD 法により、厚み $3\ \mu\text{m}$ の GaN 薄膜を形成したものである。
10 Ga と Na のモル比は、 $\text{Ga}:\text{Na}=2.7:7.3$ であり、Ga と Si のモル比は、 $\text{Ga}:\text{Si}=100:0.1$ である。そして、図 1 の装置を用い、窒素ガスを導入し、圧力 50 気圧、加熱温度 800°C で、15 時間の結晶育成を行った。育成終了後、エタノールと水を用いて、残留物を処理し、Si をドーピングした GaN 単結晶を得た。この GaN 単結晶について、テスターを用いて電気抵抗を測定したところ、電極間距離 5mm において $150\ \Omega$ であった。これより Si をドーピングした GaN 単結晶は極めて低抵抗であるといえる。なお、コントロールとして Si
20 をドーピングしない以外は、前記と同様にして GaN 単結晶を製造し、その電気抵抗を前記と同様にして測定したところ、その電気抵抗は、 $10^{10}\ \Omega$ 以上であり、ほぼ絶縁体であった。

(実施例 12)

25 Ga の秤量値を 1.0 g と一定とした。また、Ga とフラックスのモル比を $\text{Ga}:\text{flux}=2.7:7.3$ と一定とし、このうちフラックスである Na と Ca

のモル比(Ca/Na)を連続的に0から1まで変化させて秤量を行った。秤量した材料は BN坩堝に入れ、これを、図1の装置により、窒素ガスを導入し加熱加圧してGaN単結晶を育成した。前記育成条件は、加熱温度800℃、圧力15気圧、育成時間96時間である。育成終了後、エタノールと水を用いて残留物进行处理し、GaN単結晶を得た。Caの割合と、GaN単結晶の収率との関係を図17のグラフに示す。同図において、横軸がCaの割合であり、縦軸が、GaN単結晶の収率である。図示のように、窒素ガス圧力15気圧における GaNバルク結晶の収率は、カルシウム比30%の時(Na70%)、29%に達した。

10

(実施例13)

前記実施例10において、Naのみのフラックスで作製したGaN単結晶の上に、さらの以下の条件のMOVPE法により、GaN単結晶薄膜を形成した。

15

(MOVPE条件)

ガス：Ga(CH₃)₃、NH₃、H₂

成長温度：1100℃

成長膜厚：約2μm

20

前記MOVPE法により得られたGaN薄膜について、透過型電子顕微鏡(TEM)により、その断面を調べた。その結果、図18のTEM写真に示すように、Naフラックスで形成されたGaN単結晶の上に、前記MOVPE法によるGaN単結晶薄膜の存在が確認でき、前記両GaN単結晶の界面も確認できた。

25

つぎに、前記MOVPE法により得られたGaN (MO-GaN/NF-GaN/MO-GaN) について、PL測定を行った。PL測定の条件は、実施例10と同様である。また、コントロールとして、この実施例で用いたサファイア基板上にMOVPE法で形成したGaN単結晶
5 薄膜 (MO-GaN) と、この上にNaのみのフラックスで形成されたGaN単結晶 (NF-GaN/MO-GaN) とについてもPL測定を行った。この結果を、図19のグラフに示す。図示のように、サファイア基板の上に形成されたGaN単結晶薄膜に対し (MO-GaN)、Na
10 フラックスで形成されたGaN単結晶 (NF-GaN/MO-GaN) の上にMOVPE法で形成したGaN単結晶薄膜 (MO-GaN/NF-GaN/MO-GaN) は、4倍強いPL発光強度を示した。この結果から、本発明のNaフラックスを用いた方法で得られたGaN単結晶を基板として使用すれば、その上に、MOVPEにより高品質のGaN
単結晶薄膜が形成できると言える。

15

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の窒化ガリウム単結晶は、高品位であり、かつ大きく透明なバルク状であり、その実用価値は極めて高い。

請 求 の 範 囲

1. III族元素窒化物単結晶の製造方法であって、ナトリウム（N a）と、アルカリ金属（N aを除く）およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス（F l u x）中において、ガリウム（G a）、アルミニウム（A l）およびインジウム（I n）からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素と窒素（N）とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させる製造方法。
- 10 2. III族元素が、ガリウム（G a）であり、III族元素窒化物単結晶が、窒化ガリウム（G a）単結晶である請求項1記載の製造方法。
- 15 3. アルカリ金属が、リチウム（L i）、カリウム（K）、ルビジウム（R b）、セシウム（C s）およびフランシウム（F r）からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）、バリウム（B r）およびラジウム（R a）からなる群から選択された少なくとも一つである請求項1記載の製造方法。
- 20 4. 前記混合フラックスが、ナトリウムとカルシウムの混合フラックスである請求項1記載の製造方法。
- 25 5. ナトリウム（N a）とカルシウム（C a）の合計に対するカルシウム（C a）の比率が、0.1～99m o l %の範囲である請求項4記載の製造方法。

6. 前記混合フラックスが、ナトリウム (Na) とリチウム (Li) との混合フラックスである請求項 1 に記載の製造方法。
7. ナトリウム (Na) とリチウム (Li) の合計に対するリチウム (Li) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項 6 記載の製造方法。
8. 前記反応条件が、温度 100～1200℃圧力 100Pa～200MPa である請求項 1 記載の製造方法。
9. 窒素源として、窒素 (N) 含有ガスを使用する請求項 1 記載の製造方法。
10. 窒素 (N) 含有ガスが、窒素 (N₂) ガスおよびアンモニア (NH₃) ガスの少なくとも一方である請求項 9 記載の製造方法。
11. 窒素 (N) 含有ガスが、アンモニア (NH₃) ガス若しくは、これと窒素 (N) ガスとの混合ガスである請求項 9 記載の製造方法。
12. III族元素窒化物を予め準備し、これに前記混合フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる請求項 1 記載の製造方法。
13. 核となるIII族元素窒化物が、単結晶または非晶質である請求項 12 記載の製造方法。

- 1 4. 核となるIII族元素窒化物が、薄膜の形態である請求項 1 2 記載の製造方法。
- 1 5. 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項 1 4 記載の製造方法。
- 1 6. 前記混合フラックス中に、ドーピングしたい不純物を存在させる請求項 1 記載の製造方法。
- 10 1 7. 前記不純物が、炭素 (C)、酸素 (O)、珪素 (Si)、アルミナ (Al_2O_3)、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化マグネシウム (MgO) およびゲルマニウム (Ge) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 6
- 15 記載の製造方法。
- 1 8. 透明単結晶を成長させる請求項 1 記載の製造方法。
- 1 9. アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属
- 20 フラックス中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させる方法において、III族元素窒化物を予め準備し、これに前記金属フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元
- 25 素窒化物単結晶を成長させる製造方法。

20. III族元素が、ガリウム（Ga）であり、III族元素窒化物単結晶が、窒化ガリウム（Ga）単結晶である請求項19記載の製造方法。
21. 核となるIII族元素窒化物が、単結晶または非晶質である請求項19記載の製造方法。
22. 核となるIII族元素窒化物が、薄膜の形態である請求項21記載の製造方法。
23. 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項22記載の製造方法。
24. 核となるIII族元素窒化物の最大径が、2 cm以上である請求項19記載の製造方法。
25. 25. 核となるIII族元素窒化物の最大径が、3 cm以上である請求項19記載の製造方法。
26. 核となるIII族元素窒化物の最大径が、4 cm以上である請求項19記載の製造方法。
27. 核となるIII族元素窒化物の最大径が、5 cm以上である請求項19記載の製造方法。
28. 少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておく請求項19記載の製造方法。

29. 窒化物が、 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、 BN 、 Si_3N_4 、および InN からなる群から選択された少なくとも一つである請求項28記載の製造方法。

5

30. 前記フラックス中にドーピングしたい不純物を存在させる請求項19記載の製造方法。

10 31. 前記不純物が、炭素(C)、酸素(O)、珪素(Si)、アルミナ(Al_2O_3)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、窒化インジウム(InN)、酸化珪素(SiO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化マグネシウム(MgO)およびゲルマニウム(Ge)からなる群から選択される少なくとも一つである請求項30記載の製造方法。

15

32. アルカリ金属が、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)およびフランシウム(Fr)からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム(Ra)からなる群から選択された少なくとも一つである請求項19記載の製造方法。

20

33. 透明単結晶を成長させる請求項19記載の製造方法。

25 34. 請求項1から33のいずれかに記載の製造方法により得られたIII族元素窒化物透明単結晶。

35. 転位密度が $10^5 / \text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 2 cm 以上であり、透明でバルク状の III 族元素窒化物単結晶。
- 5 36. 転位密度が $10^4 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 35 記載の単結晶。
37. 転位密度が $10^3 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 35 記載の単結晶。
38. 転位密度が $10^2 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 35 記載の単結晶。
- 10 39. 転位密度が $10^1 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 35 記載の単結晶。
40. 転位密度が $10^5 / \text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 3 cm 以上であり、透明でバルク状の III 族元素窒化物単結晶。
- 15 41. 最大径の長さが 4 cm 以上である請求項 40 記載の単結晶。
42. 最大径の長さが 5 cm 以上である請求項 40 記載の単結晶。
- 20 43. 転位密度が $10^4 / \text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 5 cm 以上であり、透明でバルク状の III 族元素窒化物単結晶。
44. 転位密度が $10^3 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 43 記載の単結晶。
- 25 45. 転位密度が $10^2 / \text{cm}^2$ 以下である請求項 43 記載の単結晶。

46. 転位密度が $10^1 / \text{cm}^2$ 以下である請求項43記載の単結晶。

47. 請求項34から46のいずれかに記載のIII族元素窒化物透明単結晶を含む半導体装置。

5

48. 半導体層を含み、この半導体層が、請求項34から46のいずれかに記載のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

10 49. p型半導体層とn型半導体層とが接合しており、前記両半導体層の少なくとも一層が、請求項34から46のいずれかに記載のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

15 50. npn型トランジスタ素子、pnp型トランジスタ素子およびnpnpサイリスタから選択される少なくとも一つの半導体素子において、前記半導体素子に使用される半導体層の少なくとも一つが、請求項34から46のいずれかに記載のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

20 51. 絶縁性半導体層の上に導電性半導体層が形成され、この上に、ソース電極、ゲート電極およびドレイン電極が形成されている電界効果トランジスタ素子を含む半導体装置であって、前記絶縁性半導体層および前記導電性半導体層の少なくとも一つが請求項34から46のいずれかに記載のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

25

52. さらに基板を有し、この基板の上に前記電界効果トランジスタ

素子が形成されており、前記基板が請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 5 1 記載の半導体装置。

- 5 5 3. n 型半導体層、活性領域層および p 型半導体層が、この順序で積層されて構成された発光ダイオード（LED）素子を含む半導体装置であって、前記三層の少なくとも一層が、請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。
- 10 5 4. さらに基板を有し、この基板の上に前記発光ダイオード素子が形成されており、前記基板が、請求項 3 3 から 3 8 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 5 3 記載の半導体装置。
- 15 5 5. n 型半導体層、活性領域層および p 型半導体層が、この順序で積層されて構成された半導体レーザ（LD）素子を含む半導体装置であって、前記三層の少なくとも一層が、請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。
- 20 5 6. さらに基板を有し、この基板の上に前記半導体レーザ素子が形成されており、前記基板が、請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 5 5 記載の半導体装置。
- 25 5 7. p 型半導体層と n 型半導体層とが接合した光センサ素子を含む半導体装置であって、前記両半導体層の少なくとも一層が、請求項 3 4

から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

5 5 8. さらに基板を有し、この基板の上に前記光センサ素子が形成されており、前記基板が、請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 5 7 記載の半導体装置。

5 9. 請求項 3 4 から 4 6 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶を基板に用いて成長させた III 族元素窒化物薄膜を含む請求項 4 10 7 から 5 8 記載の半導体装置。

6 0. 基板上の III 族元素窒化物が、MOVPE 法により成長させたものである請求項 5 9 記載の半導体装置。

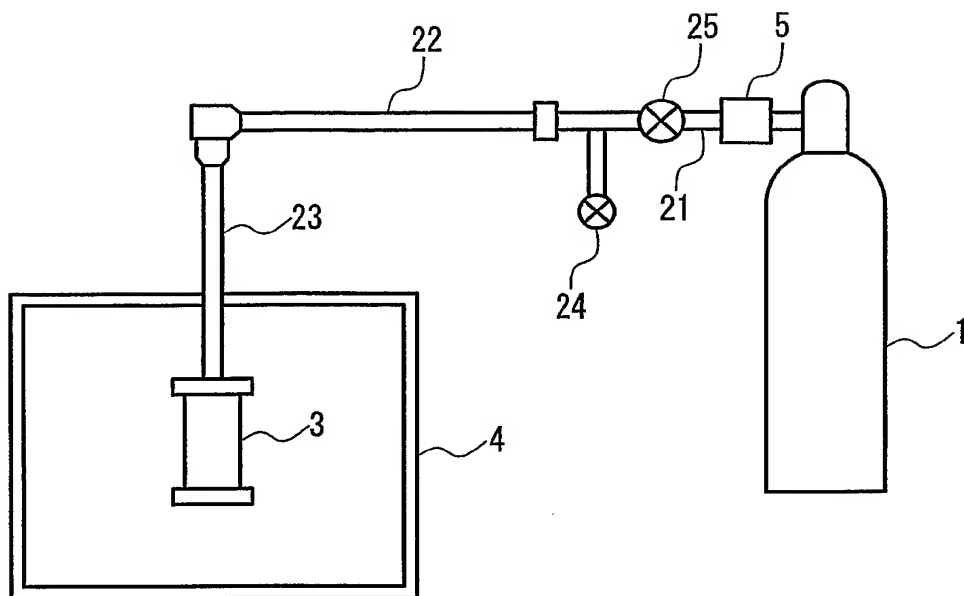


FIG. 1A

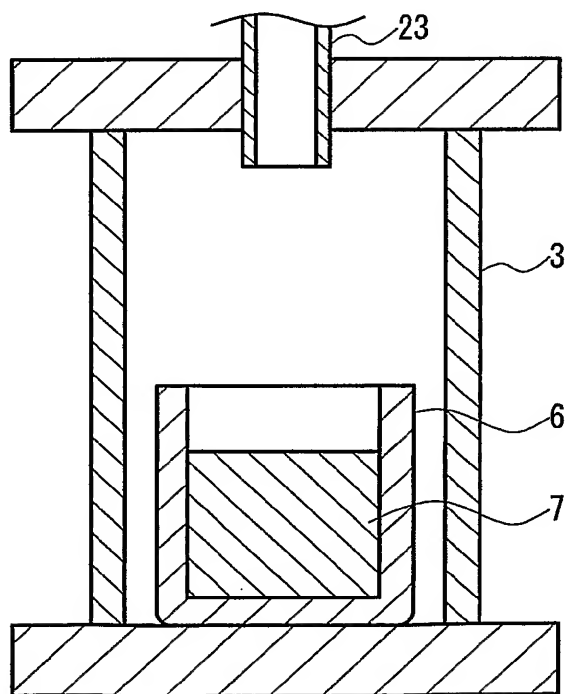


FIG. 1B

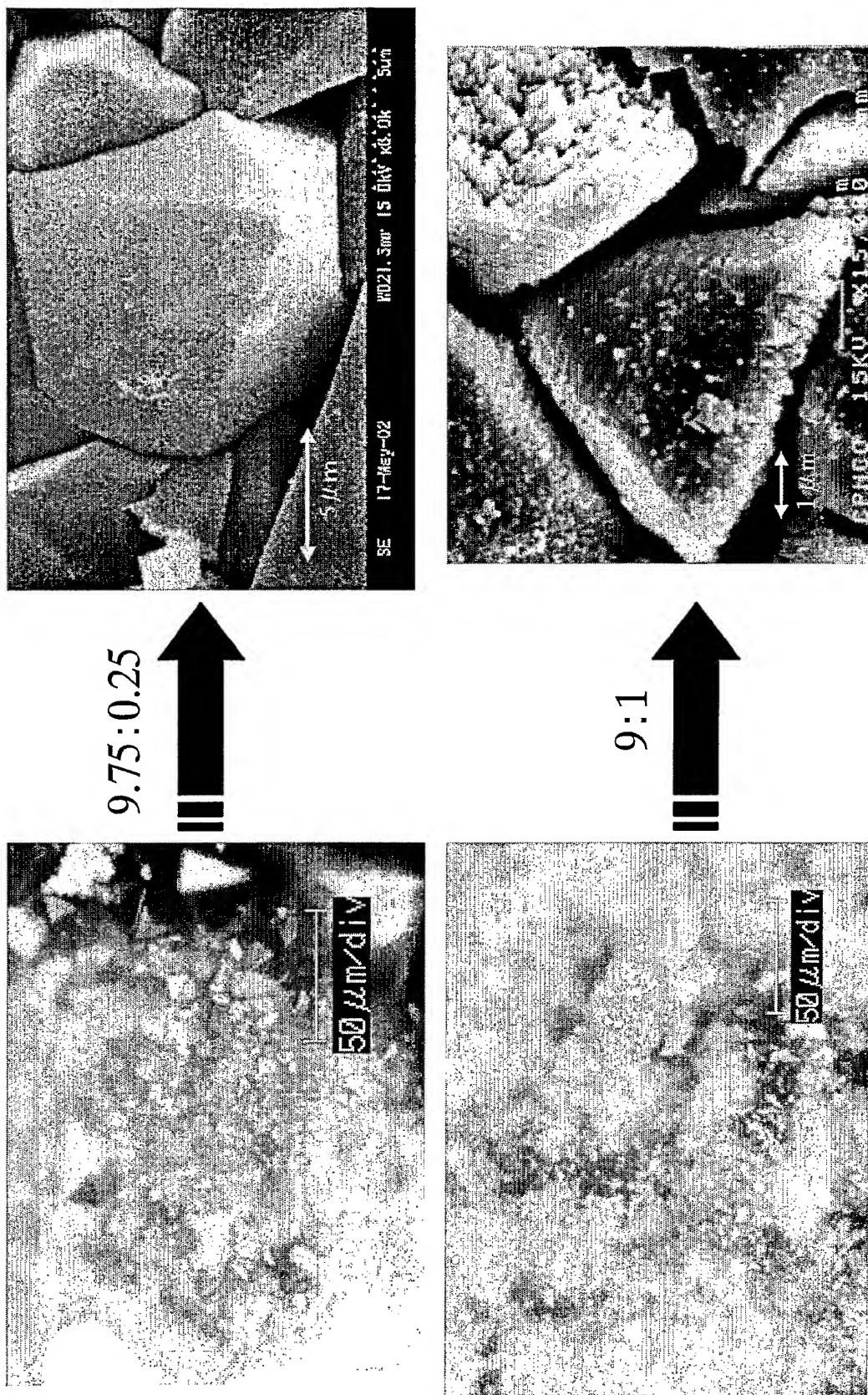


FIG.2

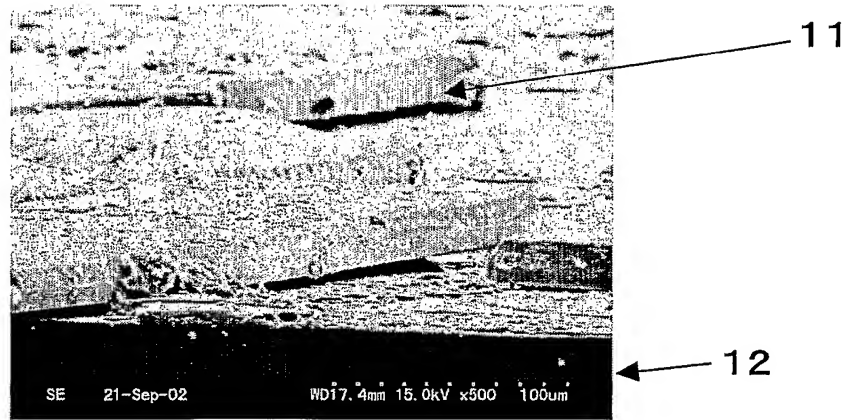


FIG.3A



FIG.3B



FIG.4

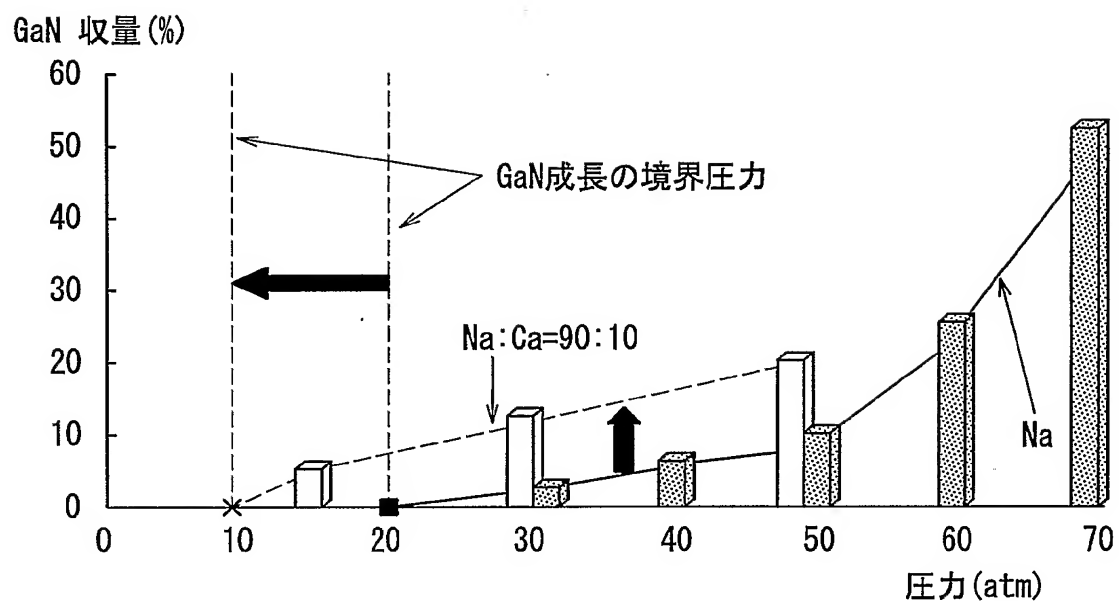


FIG. 5

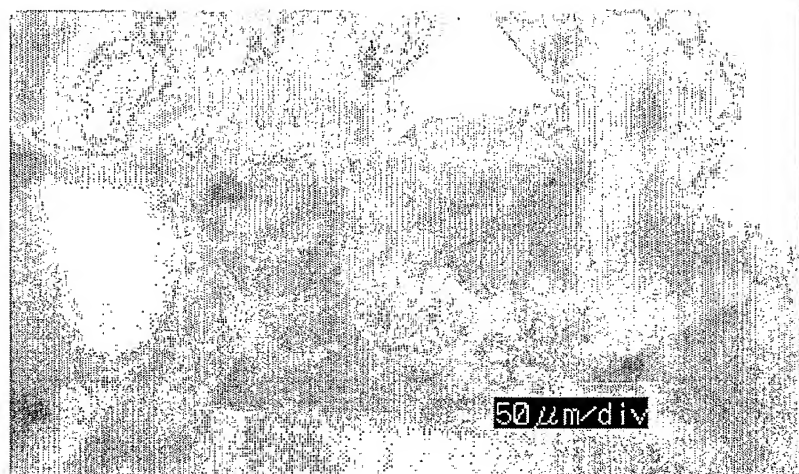


FIG.6

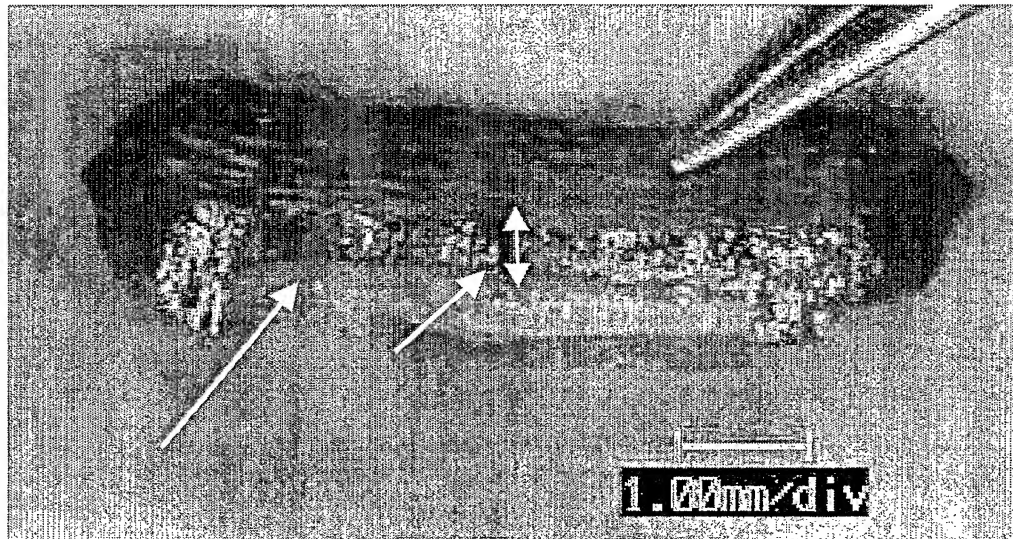


FIG.7

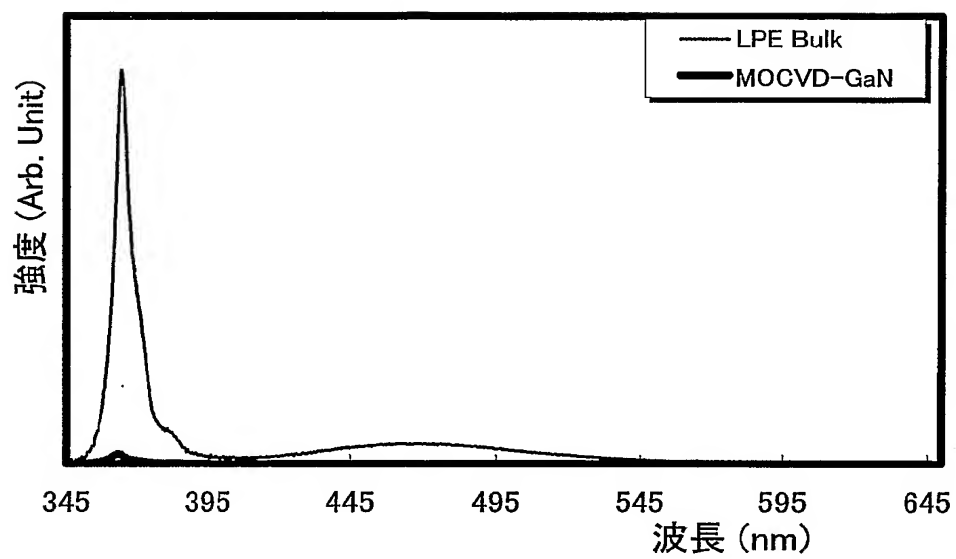


FIG.8

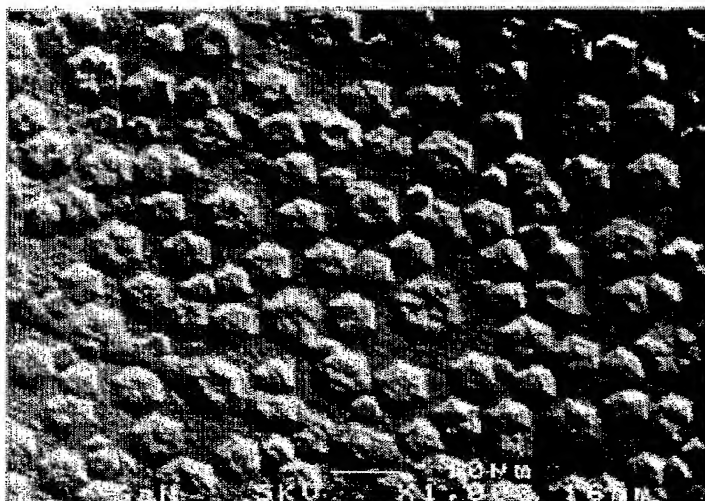


FIG.9A

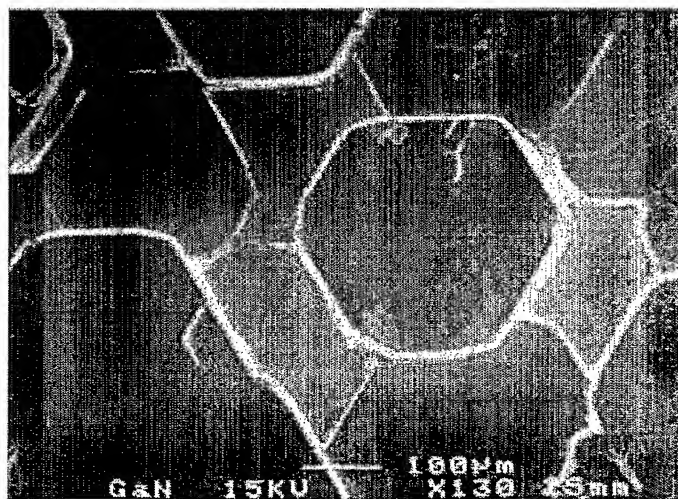


FIG.9B

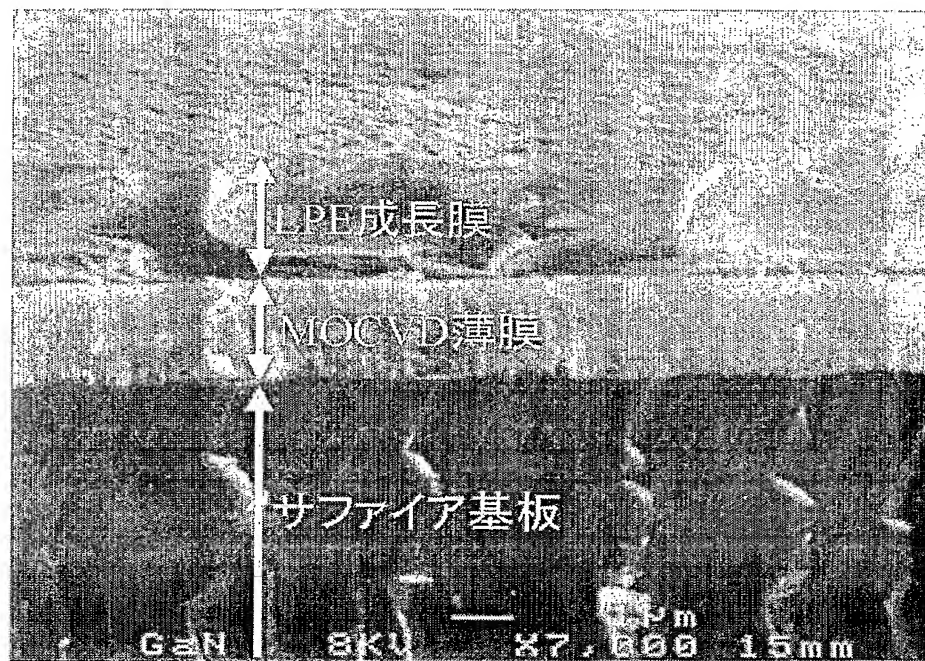


FIG.10

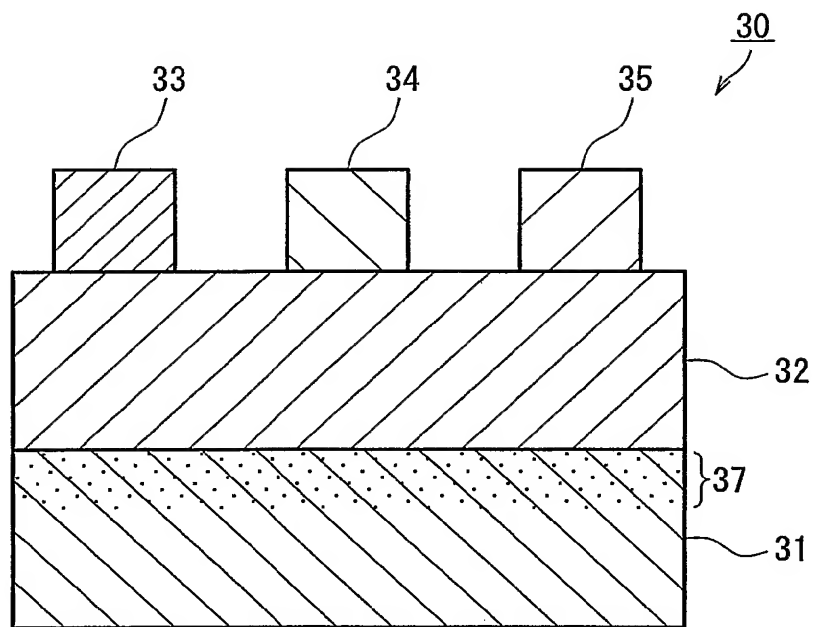


FIG. 11

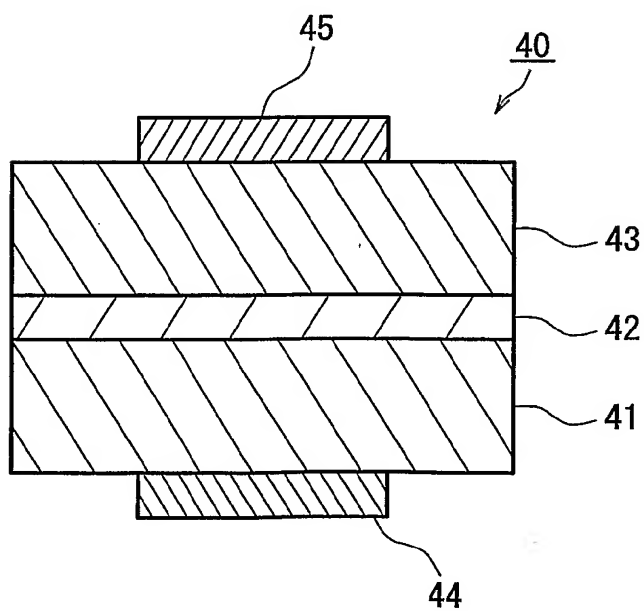


FIG. 12

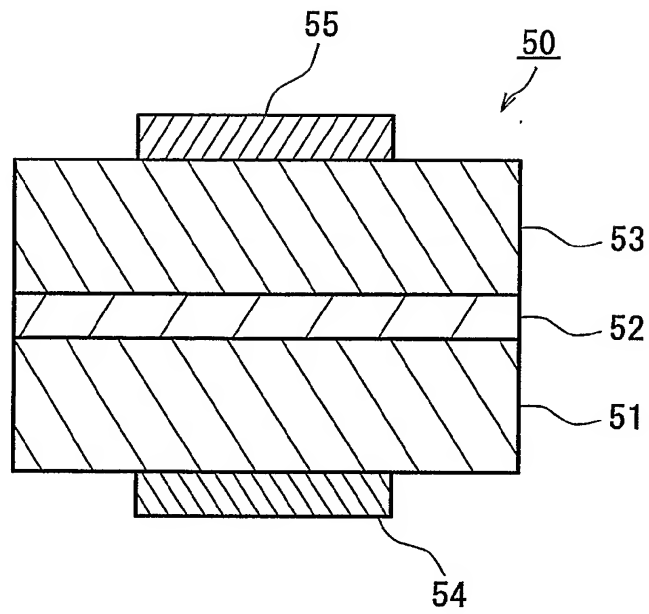


FIG. 13

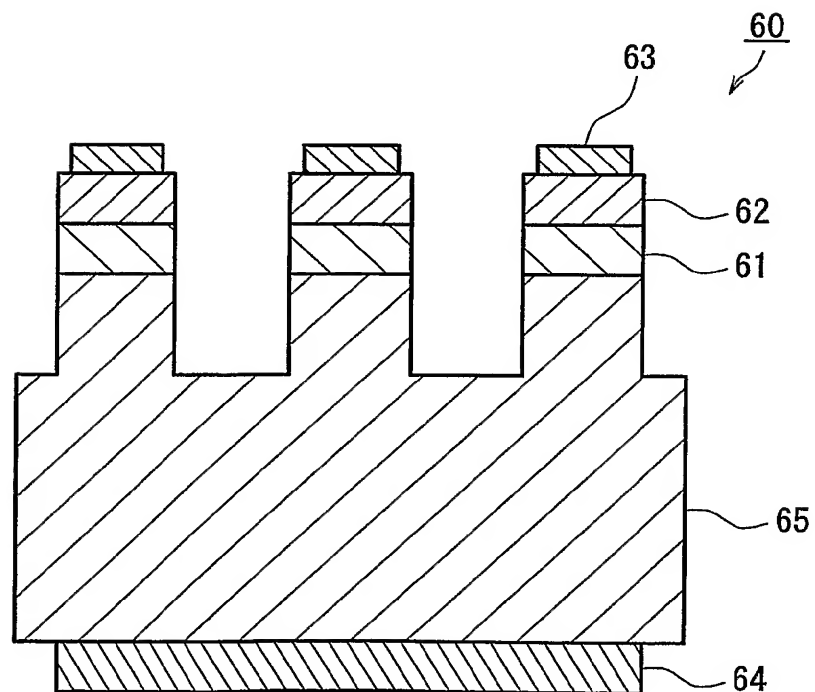


FIG. 14

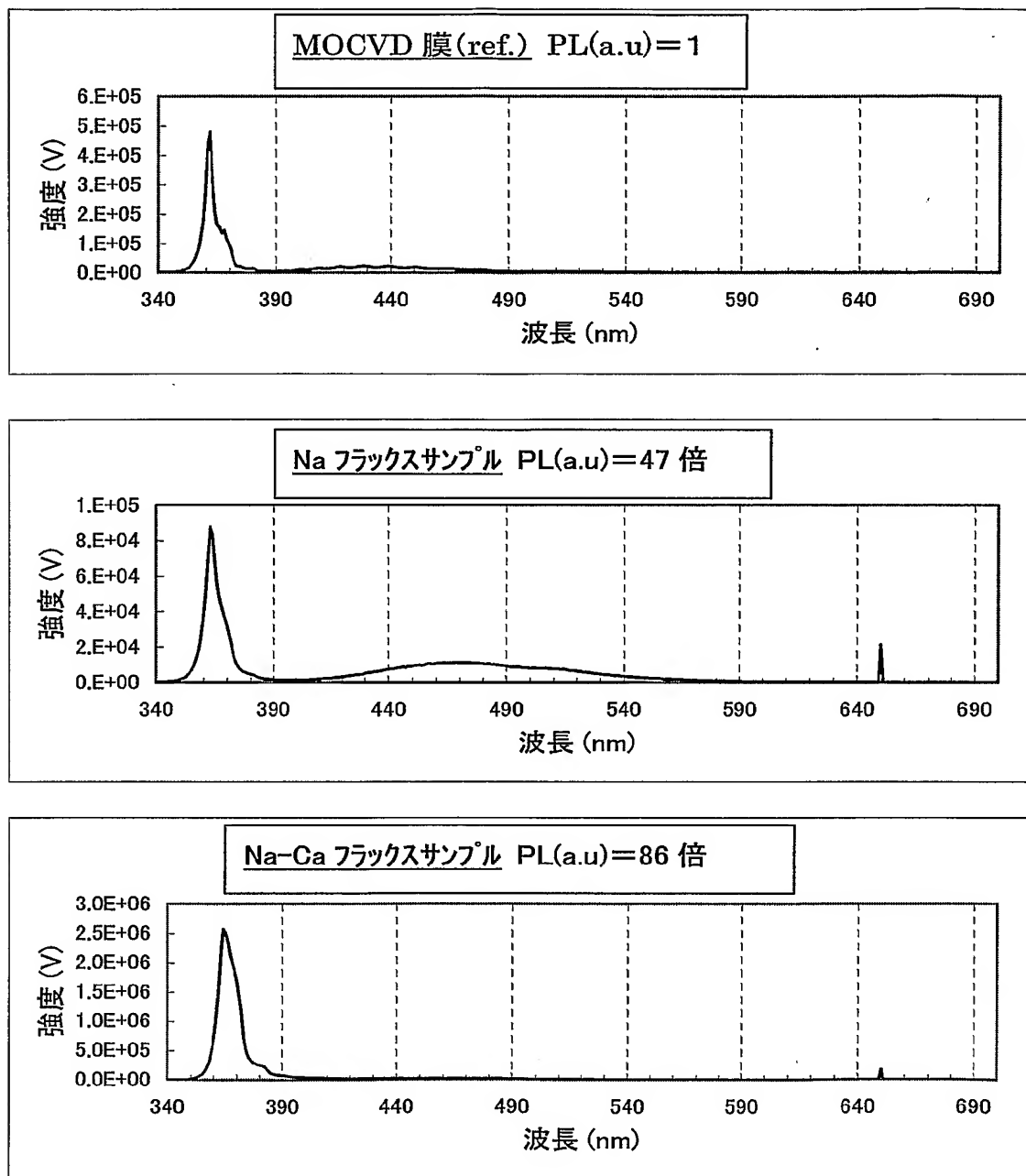


FIG.15

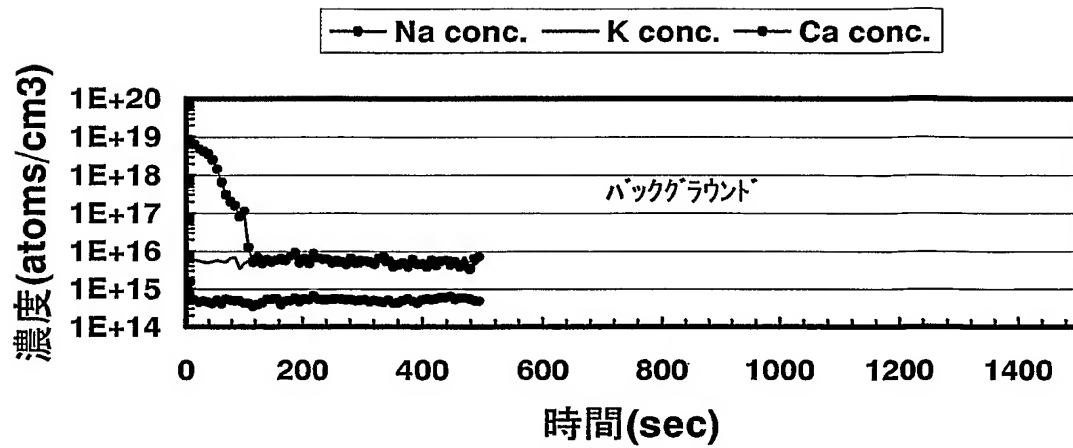


FIG.16A

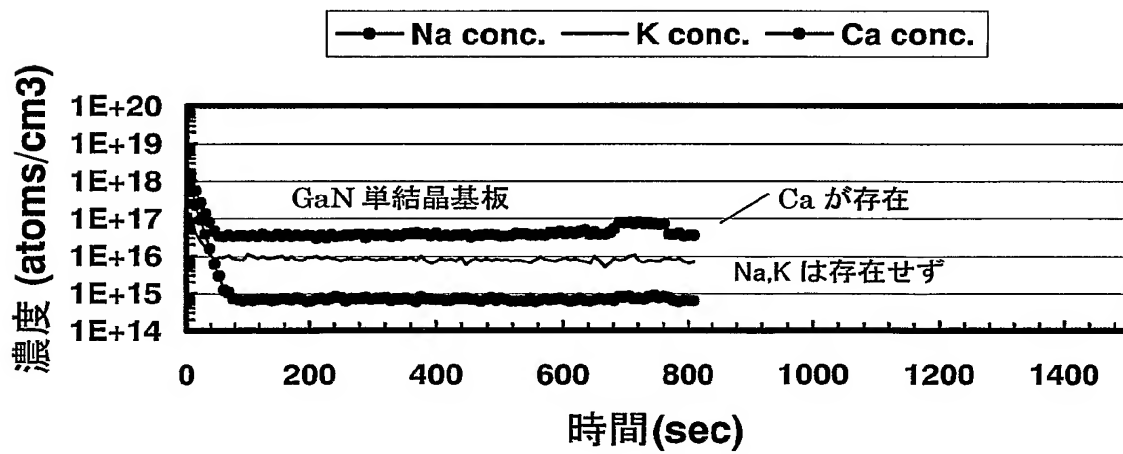


FIG.16B

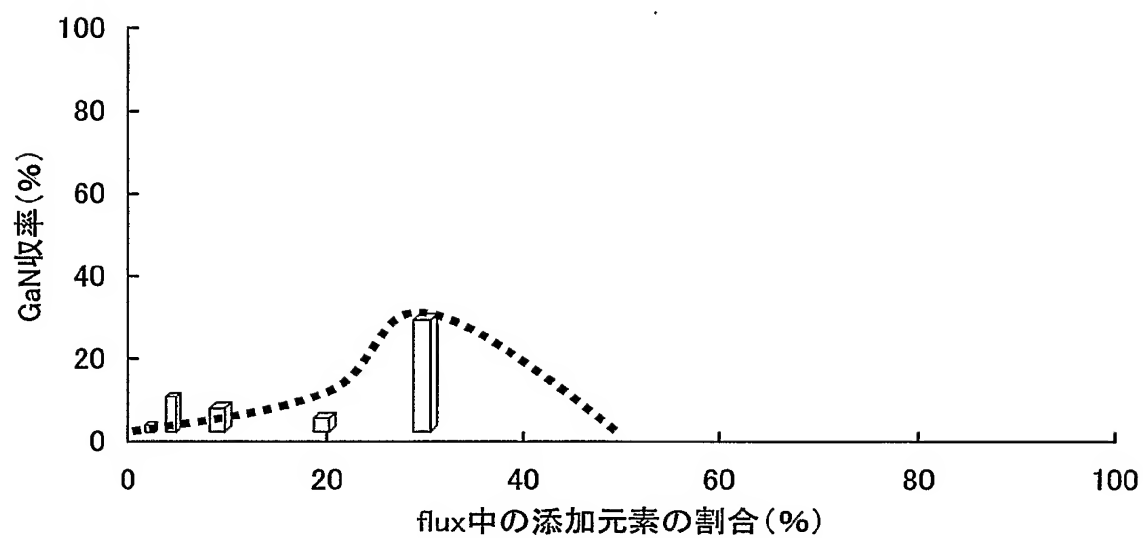


FIG.17

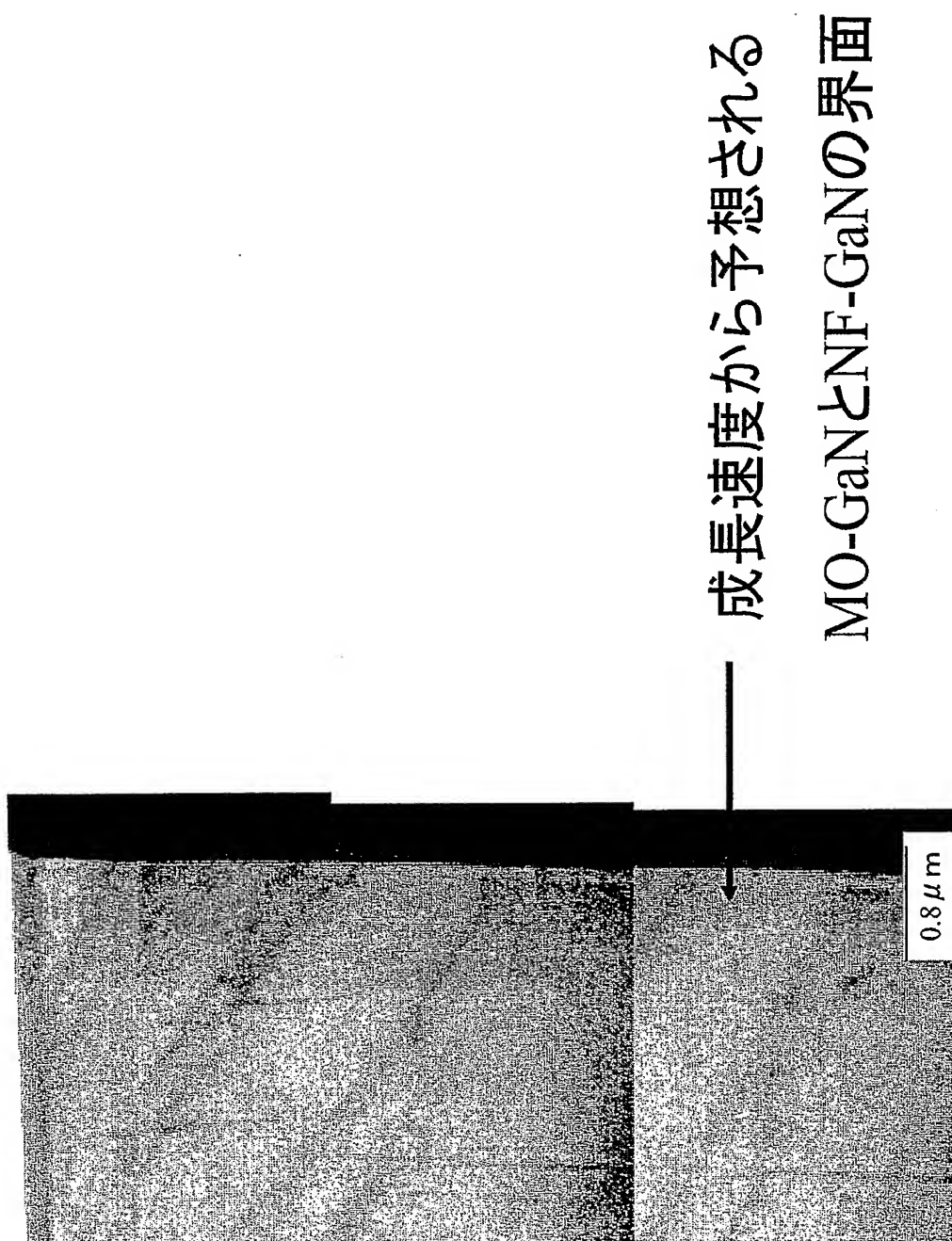


FIG. 18

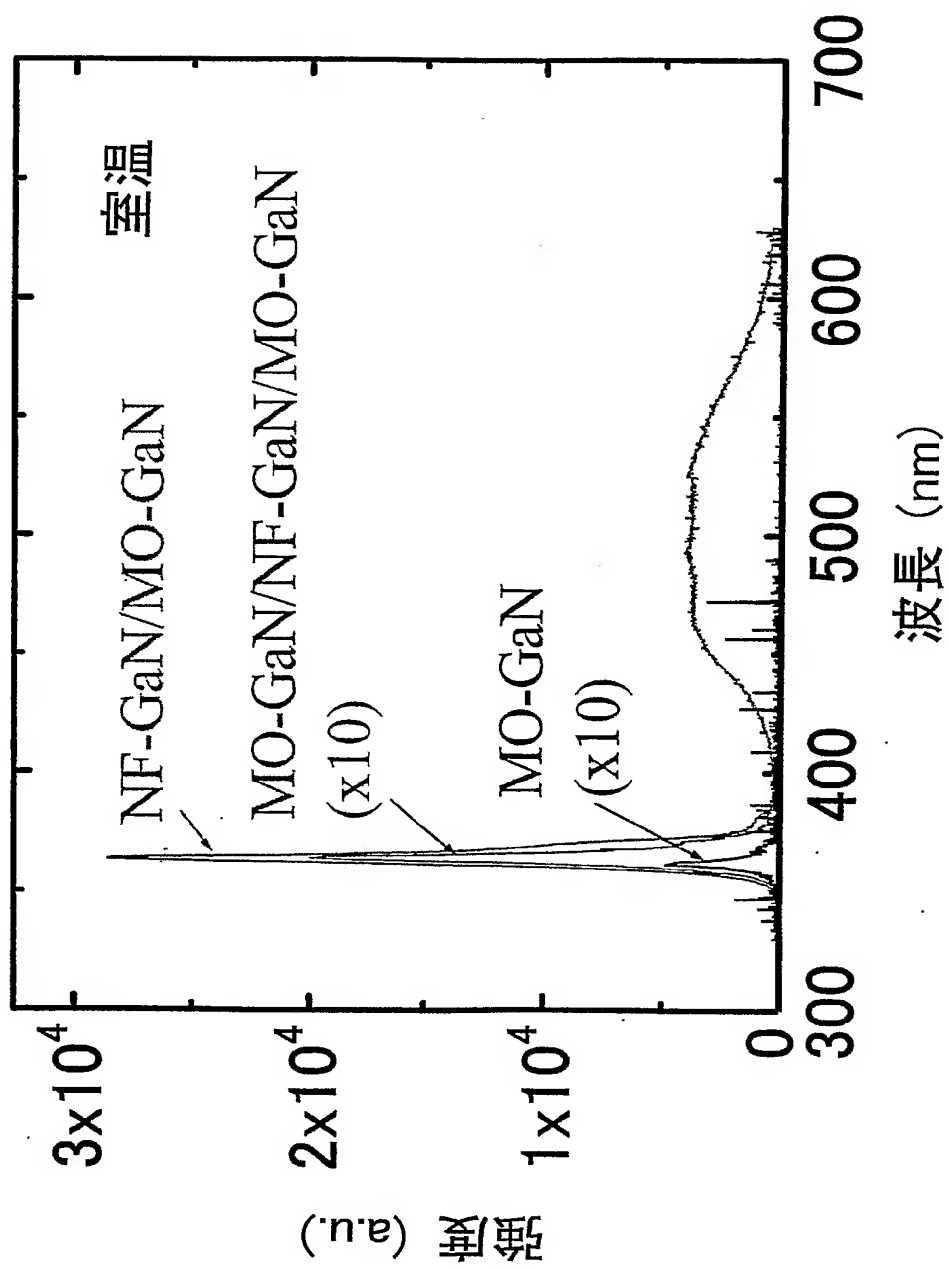


FIG. 19

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）	本国際出願に関し、 財団法人大阪産業振興機構は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2002年07月01日 (01.07.2002)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	日本結晶成長学会誌 Vol.29 No.2, 2002
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	日本結晶成長学会
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2002年09月24日 (24.09.2002)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	2002年(平成14年)秋季第63回応用物理学会学術講演会講演予行集No.0およびNo.1
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	社団法人応用物理学会
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2002年11月26日 (26.11.2002)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	第47回人工結晶討論会講演要旨集 第87頁から第88頁「Naフラックスを用いたGaN単結晶のLPE成長」
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	人工結晶工学会
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2002年11月26日 (26.11.2002)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	第47回人工結晶討論会講演要旨集 第89頁から第90頁「Na-Ca混合フラックスを用いたGaN単結晶育成とLPE成長」
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	人工結晶工学会
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2002年12月15日 (15.12.2002)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	Japanese Journal of Applied Physics Vol. 41, No.12B, 2002
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	The Japan Society of Applied Physics
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C30B29/38, H01L21/205, H01L21/208										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C30B29/38, H01L21/205, H01L21/208										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 33%;">1926-1996</td> <td style="width: 33%;">Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 33%;">1994-2003</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2003</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2003</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	Masanori MORISHITA et al., "Kinzoku Na Flux o Mochiita GaN Tankessho no Ikusei", Journal of the Crystallographic Society of Japan, 01 July, 2002 (01.07.02), Vol.29, No.2, page 120, full text	1-5, 8-10, 18, 34								
Y	EP 811708 A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.), 10 December, 1997 (10.12.97), Page 2, lines 17 to 22 & JP 10-53495 A & US 6001748 A	6-7, 11-17, 19-33, 47-60								
A		35-46								
Y	US 6270569 B1 (HITACHI CABLE LTD.), 07 August, 2001 (07.08.01), Figs. 13 to 17; Claims 30 to 36; column 1, lines 21 to 26; column 18, lines 3 to 8; column 18, lines 42 to 54 & JP 11-60394 A & GB 2333520 A	6-7								
Y		11-17, 19-33, 47-60								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 12 September, 2003 (12.09.03)	Date of mailing of the international search report 07 October, 2003 (07.10.03)									
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer									
Facsimile No.	Telephone No.									

International application No.
PCT/JP03/08258

PCT/JP03/08258

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 01/84608 A1 (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 08 November, 2001 (08.11.01), Page 1, line 24 to page 2, line 4; page 24, lines 4 to 20; page 26, line 24 to page 27, line 14; Figs. 2, 4, 6 to 7 & JP 2001-313259 A & EP 1278233 A1	35-60 1-34
A	WO 01/24921 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.), 12 April, 2001 (12.04.01), & JP 2003-511326 A & EP 1230005 A1	1-60
A	US 2002/0046695 A1 (Seiji SARAYAMA et al.), 25 April, 2002 (25.04.02), & JP 2002-201100 A	1-60

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/38, H01L21/205, H01L21/208

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/38, H01L21/205, H01L21/208

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	森下 昌紀 ほか, 金属Naフラックスを用いたGaN単結晶の育成, 日本結晶成長学会誌, 2002.07.01, Vol.29, No.2, p.120 全文	1-5, 8-10, 18, 34
Y		6-7, 11-17, 19-33, 47-60
A		35-46
Y	EP 811708 A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 1997.12.10 第2頁第17-22行 & JP 10-53495 A & US 6001748 A	6-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6270569 B1 (HITACHI CABLE LTD.) 2001. 08. 07 FIG. 13-17, 請求項30-36, 第1欄第21-26行, 第18欄第3-8行, 第 18欄第42-54行 & JP 11-60394 A & GB 2333520 A	11-17, 19-33, 47-60
X A	WO 01/84608 A1 (豊田合成株式会社) 2001. 11. 08 第1頁第24行-第2頁第4行, 第24頁第4-20行, 第26頁第24行-第27 頁第14行, 第2, 4, 6-7図 & JP 2001-313259 A & EP 1278233 A1	35-60 1-34
A	WO 01/24921 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2001. 04. 12 & JP 2003-511326 A & EP 1230005 A1	1-60
A	US 2002/0046695 A1 (Seiji SARAYAMA 外3名) 2002. 04. 25 & JP 2002-201100 A	1-60